

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—205437

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 35/06

// C 08 K 5/13

識別記号

庁内整理番号

7308—4 J

④ 公開 昭和57年(1982)12月16日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 熱的に安定化された樹脂組成物

① 特 願 昭56—90546

② 出 願 昭56(1981)6月12日

⑦ 発 明 者 阿部充雄  
四日市市生桑町1642—48⑦ 発 明 者 馬渡政明  
鈴鹿市加佐登町650—1

⑦ 発 明 者 勝木延行

四日市市森カ山町 1

⑦ 発 明 者 五十嵐勝利

四日市市森カ山町 1

⑦ 発 明 者 神谷明

四日市市桜台 2—5—436

⑦ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱的に安定化された樹脂組成物

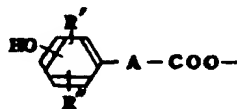
## 2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 無水マレイン酸を 5—35 重量%含有する
- 
- スチレン—無水マレイン酸共重合体 100 重量
- 
- 部に対し、

(例) エステル基を有するフェノール化合物、  
エステル基を有するチオ化合物あるいはアル  
コキシフェノールから選ばれた少なくとも 1  
種の化合物を 0.01—50 重量部配合してなる  
熱的に安定化されたスチレン—無水マレイン  
酸共重合体組成物。

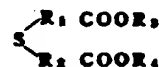
- (2) エステル基を有するフェノール化合物が、
- 
- 分子中に式(I)で表わされる基を含有する化
- 
- 合物である特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

式(I)

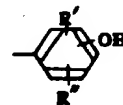
(式中、R'、R''は水素または C<sub>1</sub>—<sub>6</sub> のアルキル基、A は C<sub>1</sub>—<sub>6</sub> のアルキレン基であり、置換基として  を有していてもよい。) )

- (3) エステル基を有するチオ化合物が、式(II)ま
- 
- たは式(III)で表わされる化合物である特許請求
- 
- の範囲第 1 項記載の組成物。

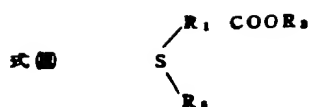
式(II)

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は C<sub>1</sub>—<sub>18</sub> のアルキレン基、  
R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は C<sub>1</sub>—<sub>18</sub> のアルキル基であり、置

換基として



よい。) )



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は式(II)と同じ、 $R_3$  は水素、



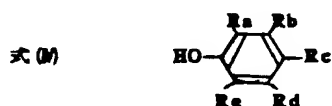
り、置換基として



を有して

いてもよい。) )

- (4) アルコキシフェノールが式(IV)で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。



(式中、 $R_a \sim R_e$  のうち少なくとも1つは

発明者等はステレンー無水マレイン酸共重合体の熱安定性を改良する事が工業的に多大のメリットがある事に鑑み鋭意研究を続けていたところ、特定の官能基を有する化合物を添加することにより熱安定性が大巾に改良されることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、

(A) 無水マレイン酸を5～35重量%含有するステレンー無水マレイン酸共重合体100重量部に対し

(B) エステル基を有するフェノール化合物、エステル基を有するチオ化合物あるいはアルコキシフェノールから選ばれた少なくとも1種の化合物を0.001～5.0重量部配合してなり、熱安定性に優れた樹脂組成物を提供するものである。

組成物は、その形態は特に制限ないが、一般にはステレンー無水マレイン酸共重合体と、上記(四)に特定した化合物を配合し、十分に混合した後、エクストルーダー等により造粒したベレ

ット状物とし、射出成形、シート押出、異形押出、真空成形等による成形材料となる。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は熱的に安定化されたステレンー無水マレイン酸共重合体樹脂組成物に関する。

従来より自動車部品、家電製品部品として使用されている熱可塑性樹脂には高い耐熱性が要求されてきた。この要求に応える高い耐熱性を有する熱可塑性樹脂の一つとしてステレンー無水マレイン酸共重合体があるが、ステレンー無水マレイン酸の交互共重合体は非常に高い耐熱性を有するものの流動性、熱安定性が悪い。流動性、熱安定性を改良する目的で、無水マレイン酸含量の少ないステレンー無水マレイン酸非等モルラジカル共重合体が提供されている。

しかしながら、該ステレンー無水マレイン酸共重合体でもなお熱安定性が不十分のため、高温で成形される成形品、例えば射出成形で得られた成形品は成形外観が悪く使用分野に大きな制限があつた。

基材である(A)のステレンー無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸含量は5～35重量%であり、好ましくは5～20重量%である。

5重量%未満であると共重合体中の耐熱性が充分に改善されない。無水マレイン酸含量の高いところでは本発明の目的とする添加効果が充分に発揮されない。

熱安定性改良の目的で添加する化合物としては、エステル基を有するフェノール化合物、エステル基を有するチオ化合物およびアルコキシフェノールであるが、これらのうちエステル基を有するフェノール化合物、エステル基を有するチオ化合物が特に好ましい。

ここにエステル基を有するフェノール化合物としては、ビス-(3,3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-ヒポチルフェニル)-プロピリニル)グリコールエステル、ヘキサメチレングリコールビス(β-(3,5-ジ-ヒ

ーブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロピオネート]、テトラキス〔メチレン-3 (3,5-ジ-ーブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロピオネート〕メタン、ノ-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-ーブチルフェニル)プロピオネート、等がある。

エステル基を有するチオ化合物としては、アミルチオグリコレート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリルβ,β'-チオジブチレート、2,2'-チオ〔ジエチル-ビス-3 (3,5-ジ-ーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ラウリル-ステアリルチオジプロピオネート、等がある。

またアルコキシフェノール化合物としては、p-メトキシフェノール、p-エトキシフェノール、等がある。

これらは単独又は2種以上の混合物として使

用する事も出来る。

その使用量は(A)の共重合体100重量部に対して0.001~5.0重量部、好ましくは0.01~2.0重量部である。0.001重量部未満では熱安定性は改良されない。又5.0重量部を越えると共重合体の着色がひどくなる場合があり、又使用量を多くしても効果の向上は少なく経済的ではない。

本発明の上記化合物はヒドロキシ基を有する他の特定の化合物と併用することも出来る。

ヒドロキシ基を有する他の特定の化合物としては、例えば2,6-ジ-ーブチル-p-クレゾール、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-ーブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-ーブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-ーブチルフェノール)、ステレン化フェノール、1,1'-ビス(ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,4-ジメチル-6-ーブチルフェノール、2,6-ビス

(2'-ヒドロキシ-3'-ーブチル-5'-メチル-ベンジル)4-メチルフェノール、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-ーブチル-ベンジル)サルファイド、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-ーブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-ーブチルフェノール)、2,6-ジ-ーブチル-p-エチルフェノール、2,4,6-トリ-ーブチルフェノール、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェノール)、β-ナフトール、1-オキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、1,3,5-トリ-メチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-ーブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼン、シクロヘキシルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-ーノニルフェノール)、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(メチル-シクロヘキシル)-5,5'-ジメチル-ジフェニルメタン、p-フェニル

フェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ーブチルフェニル)ブタン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)等があり、これらの中の1種又は2種以上を使用することが出来る。その使用量は特に限定されないが共重合体の熱安定性の面から本発明で添加する化合物の使用量以下が好ましい。

本発明の組成物には、滑剤：例えばパラフィンワックス、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、硬化石、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、ノ-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクタアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド；

難燃剤：例えば酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ほう酸亜鉛、トリクレジルホスファート、塩素化パラフィン、テトラブromobutan、

ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA；

荷電防止剤：例えばステアロアミドプロピルジメチル-β-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレート；

着色剤：例えば酸化チタン、カーボンブラック、その他無機、有機顔料；

充てん剤：例えば炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ガラス繊維、ガラス球、カーボン繊維等を必要に応じて添加してもよい。

又本発明の樹脂組成物は必要に応じて他の樹脂例えばABS樹脂、MBS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、又前記樹脂以外にNBR、アクリルゴム等を1種類以上任意の割合で混合して成形材料として使用することができる。

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

尚、本発明の組成物基材の重合体は以下の方

−3−(4′-ヒドロキシ-3′,5′-ジ-tert-ブチルフエニル)プロピオネート0.5重量部をヘンシエルミキサーで十分に混合した後、ベント付押出機にて造粒しペレット状の重合体を得た。このペレット状重合体を乾燥した後、射出成形機中260℃で20分間滞留した後成形品を得た。その成形品の成形外観を観察しフラッシュの発生の有無を調べた。結果を第1表に示した。

#### 実施例-2, 3

実施例-1のn-オクタデシル-3-(4′-ヒドロキシ-3′,5′-ジ-tert-ブチルフエニル)プロピオネートの使用量を第1表に示した様に代えた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を第1表に示した。

#### 実施例4~6

実施例-1のn-オクタデシル-3-(4′-ヒドロキシ-3′,5′-ジ-tert-ブチルフエニル)プロピオネートを第1表に示した様に代えた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を

法により重合した。

#### 重合体の製造

攪拌装置付ステンレス反応器にステレン1326g、無水マレイン酸10.7gを仕込んだ。窒素で内部の空気を置換したのちジャケットにオイル(110℃)を入れて加熱した。反応器内温が80℃に達したところで無水マレイン酸209.8g、トルエン1412gからなる溶液を流量可変式連続添加装置を使用してステレンの重合転化率に無水マレイン酸溶液の添加率が一致する様に添加した。一方無水マレイン酸溶液の添加開始と同時にベンゾイルパーオキサイド1.5g、トルエン172gからなる溶液を16ml/時の速さで添加した。無水マレイン酸溶液の添加開始から13時間後のステレンの重合転化率は91%であった。

得られた重合体溶液から残留モノマー及び溶媒を減圧下で除き乾燥し重合体を得た。

#### 実施例-1

前記重合体100重量部とn-オクタデシル

第1表に示した。

#### 比較例-1

実施例-1でn-オクタデシル-3-(4′-ヒドロキシ-3′,5′-ジ-tert-ブチルフエニル)プロピオネートを使用しなかつた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を第1表に示した。

#### 比較例-2~9

実施例-1でn-オクタデシル-3-(4′-ヒドロキシ-3′,5′-ジ-tert-ブチルフエニル)プロピオネートを第1表に示した様に変えた以外は実施例-1の方法を繰返した。結果を第1表に示した。

第 1 表

	化 合 物 名	添加量 (重量部)	成形品外観 評価結果*
実施例 - 1	o-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート	0.5	◎
実施例 - 2	o-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート	0.05	◎
実施例 - 3	o-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート	2	◎
実施例 - 4	P-メトキシフェノール	0.5	○
実施例 - 5	ジラウリルチオジプロピオネート	0.5	◎
実施例 - 6	P-メトキシフェノール/o-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)プロピオネート	0.25/0.25	◎
比較例 - 1	—	0	×
比較例 - 2	2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- <i>t</i> -ブチルフェノール)	0.5	×
比較例 - 3	N,N'-ジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン	0.5	△
比較例 - 4	4,4'-チオビス(3-メチル-6- <i>t</i> -ブチルフェノール)	0.5	×
比較例 - 5	2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル-p-クレゾール	0.5	×
比較例 - 6	2-メルカプトベンズイミダゾール	0.5	×
比較例 - 7	2,5-ジ- <i>t</i> -ブチルヒドロキノン	0.5	×
比較例 - 8	2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(α-メチル-シクロヘキシル)-5,5'-ジメチル-ジフェニルメタン	0.5	×
比較例 - 9	4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6- <i>t</i> -ブチルフェノール)	0.5	△

\* ◎：フラッシュが全く無い ○：少しフラッシュがある △：フラッシュが多い ×：フラッシュが非常に多い